

ein Austausch zwischen dem NH_4 -Radikal des Amalgams und Barium- resp. Kaliumionen der Salzlösung.«

Ich kann nach dem oben Gesagten nicht zugeben, daß erst dies der endgültige Beweis sein würde, und Hr. Smith hätte sich von diesem Gesichtspunkte aus den Versuch sparen können.

Aber auch von einem anderen Gesichtspunkte aus. Denn die Tatsache, »daß bei genügend tiefer Temperatur durch NH_4 -Amalgam Ba-Amalgam sich erzeugen läßt«, habe ich bereits vor längerer Zeit¹⁾ in einer von Hrn. Smith wohl übersehenen Arbeit mitgeteilt. Ich führte diesen Versuch aus, um die Stellung des NH_4 in der Spannungsreihe zu ermitteln. Über die gegenseitige Ausfällung der Amalgame hat dann später Hr. Kettembeil²⁾ auf meine Veranlassung Näheres mitgeteilt.

Hr. Smith hätte also auch den »einwandfrei und ein für allemal« erbrachten Beweis in der Literatur finden können.

Über Folgerungen, die ich aus der metallischen Natur des NH_4 gezogen habe, ist an anderer Stelle³⁾ bereits berichtet worden, und ich hoffe, demnächst Weiteres über diese Folgerungen mitteilen zu können.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juni 1907.

444. A. Binet du Jassonneix: Über die Darstellung und die Eigenschaften der Manganboride MnB und MnB_2 .

(Eingegangen am 27. Juni 1907.)

Die jüngst erfolgte Publikation von Hrn. Wedekind über magnetochemische Untersuchungen⁴⁾ behandelt einen Gegenstand, der der Hauptsache nach schon durch die Forschungen von Troost und Hautefeuille, sowie durch die meinigen bekannt war. Ich sehe mich daher genötigt, hier kurz einen Abriß meiner Arbeiten zu geben.

Im Jahre 1875 haben Troost und Hautefeuille ein Manganborid beschrieben, das der Zusammensetzung MnB_2 entsprach, indem sie im Windofen Borsäure durch Mangancarbid reduzierten. Ich habe dieselbe Verbindung, sowie ein neues Borid, MnB , durch Reduktion von Manganoxyden mittels Bor im elektrischen Ofen erhalten. Ich

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. 8, 591 [1902].

²⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 38, 213 [1904].

³⁾ Nachr. d. Ges. d. Wissensch., Göttingen 1906. Ztschr. für Elektrochem. 12, 509 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 1259 [1907].

hielt es für notwendig, bei der Reduktion von den Manganoxynen auszugehen, weil es nicht möglich ist, weder durch aluminothermische Verfahren, noch auf andere Weise, ein Mangan zu erhalten, das absolut frei von Aluminium, Silicium oder Kohlenstoff ist. Die stark komprimierte Mischung aus Manganoxyn und wechselnden Mengen Bor wurde auf einem Kohlschiffchen in den elektrischen Röhrenofen gebracht. Die Reaktion ist sehr heftig, man zieht das Schiffchen zurück, sobald die Masse geschmolzen ist und sich das Mangan zu verflüchtigen beginnt. Die Schmelzen, welche man erhält, wenn das Oxyd im Verhältnis zum Bor im Überschuß ist, können bis zu 97 % Metall enthalten. In diesem Falle können sie leicht gefeilt werden. Bis zu einem Gehalt von ungefähr 20 % Bor wird die Kohle des Schiffchens durch die Schmelze nicht benetzt; diese gleicht vielmehr einer leicht zu entfernenden Metallkugel und enthält keinen Kohlenstoff. Sobald aber der Borgehalt die angegebene Höhe überschreitet, wird die Masse viel schwerer schmelzbar, und der Kohlenstoff beteiligt sich an der Reaktion; man findet ihn unter den Reaktionsprodukten, aber nur in Form von kristallisiertem Borcarbid. Im Höchstfalle war es möglich, Schmelzen zu erhalten, die einen Prozentsatz von 28 % Bor aufwiesen.

Alle diese Schmelzen sind spröde und leicht pulverisierbar, sie zeigen einen kristallinen Bruch und haben oft Krystalldrüsen, die aus feinen Nadeln bestehen. Das Manganborid MnB_2 von Troost und Hautefeuille stellt nach den vorliegenden Untersuchungen die Sättigungsgrenze von Mangan an Bor dar. Durch Behandlung mit Chlor in der Wärme konnte ich eine zweite, wohl definierte Manganborverbindung erhalten, die der Formel MnB entspricht. Ich beobachtete, daß, wenn man eine pulverisierte Schmelze, die etwa einen Borgehalt von 10—15 % besaß, bei dunkler Rotglut mit einem Chlorstrom behandelt, die Reaktion sich unter Erglühen abspielt; das geschmolzene Manganchlorid bedeckte alsdann einen Rückstand, der aus MnB bestand, und der durch schnelles Waschen, zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol in reinem Zustand gewonnen wurde.

Wenn die Schmelze mehr als 15 % Bor enthält, beginnt der Angriff des Chlors erst bei höherer Temperatur und die Reaktion läßt sich nicht so gut regeln; man erhält einen Rückstand, der nicht einem einheitlichen Körper entspricht. Er besteht vielmehr, wie sich leicht feststellen läßt, aus einem Gemenge von MnB und MnB_2 ; durch Behandlung mit konzentrierter Salzsäure, in der Kälte, ließ sich das letztere isolieren, es wird durch sie nur sehr langsam angegriffen.

Die Manganborschmelzen werden in der Kälte durch verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure angegriffen. Diejenigen, die weniger als

15—16 % Bor enthalten, werden dabei ganz aufgelöst; im Anfang zerfallen sie dabei, kleine, langgestreckte, prismatische Krystalle lösen sich los und fallen auf den Boden des Gefäßes. Da diese Krystalle auch gelöst zu werden beginnen, muß man sie durch Abdekantieren trennen, und man erhält so nach dem Trocknen mit Alkohol eine gewisse Menge MnB in reinem Zustande.

Die Schmelzen, deren Borgehalt 16 % übersteigt, hinterlassen nach längere Zeit fortgesetzter Behandlung mit Salzsäure einen Rückstand, der allein aus MnB_2 besteht, das erst durch konzentrierte Säure nach langer Zeit angegriffen wird. Salpetersäure löst die Schmelzen fast stets ohne Rückstand auf, nur diejenigen, welche länger und höher erhitzt waren, hinterlassen eine geringe Menge, die aus kristallisiertem Borcarbid besteht.

Eigenschaften des Manganmonoborids MnB .

Sowohl das durch Einwirkung von Chlor unterhalb der Rotglut, wie das durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure aus den erwähnten Schmelzen erhaltene Manganborid MnB sieht wie ein Metallpulver aus, das aus kleinen, zerbrochenen Krystallen besteht. Seine Dichte ist 6.2 bei 15°. In Berührung mit Fluor entzündet es sich bei gewöhnlicher Temperatur, Chlor greift es bei heller Rotglut ohne Feuererscheinung an; in Sauerstoff erhitzt oxydiert es sich, ohne zu verbrennen. Stickstoff und Ammoniakgas verwandeln es oberhalb von 1000° oberflächlich in eine stickstoffhaltige, pulverförmige Verbindung, die grauweiß gefärbt ist. Es wird langsam durch kaltes Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff angegriffen; es bildet sich hierbei ein Überzug von Manganhydrat, der bald die weitere Einwirkung zum Aufhören bringt. Wasserdampf wirkt in der gleichen Weise, das Borid wird oxydiert und der Dampfstrom nimmt neben Wasserstoff Borsäure mit fort. Im Chlorwasserstoffstrom erhält man bei dunkler Rotglut Manganochlorid, Borchlorid und Wasserstoff. Wäßrige Salzsäure, selbst verdünnte, löst nach genügend langer Zeit ganz auf, und zwar schon in der Kälte; der Wasserstoff, der sich hierbei entwickelt, brennt mit grüner Flamme, aber ich konnte in ihm keine wägbaren Mengen von Borwasserstoff finden. Das durch Kalilauge gewaschene Gas zeigte bei der Verbrennung im Eudiometer, daß reiner Wasserstoff vorlag, aber auch in der alkalischen Lauge konnte kein Bor gefunden werden.

Ein Versuch wurde direkt zu dem Zwecke des Nachweises von Borwasserstoff angestellt: Eine bestimmte Menge Borid oder borhaltiger Schmelze wurde in einem Probierglas mit Salzsäure behandelt. Das Glas

war mit dem von Moissan¹⁾ beschriebenen Apparat zur Darstellung und Trocknung von Gasen verbunden. Das erste Kugelrohr, das durch eine Mischung von Aceton und Kohlensäureschnee abgekühlt war, hielt nur Wasser und Spuren von Salzsäure zurück. Borsäure oder Bor konnte auch nicht in Spuren gefunden werden, ebensowenig in dem folgenden Rohr, das durch flüssige Luft gekühlt wurde.

Das Manganmonoborid löst sich ferner in kalter, verdünnter Flußsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Wäßriges Ammoniak und Alkalilaugen wirken ähnlich wie Wasser auf es ein. Endlich greifen es geschmolzene Alkalien oder Alkalicarbonate in der Rotglut unter Bildung von Manganaten und Boraten an.

Analyse. Eine abgewogene Menge Borid wurde durch verdünnte Salpetersäure in dem von Moissan beschriebenen Apparat¹⁾ zur Borbestimmung gelöst. Die gebildete Borsäure wurde mittels Methylalkohol entfernt und dann durch Titration nach der von Stock²⁾ modifizierten Jonesschen Methode bestimmt. Das Mangan wurde als Carbonat gefällt und als Oxyd gewogen. Aus verschiedenen Präparaten erhielt ich dabei folgende Resultate:

MnB. Ber. B 16.66. Gef. B 16.0, 15.8, 16.4.

Ber. Mn 83.34. Gef. Mn 83.6, 83.9, 83.4.

Die Zusammensetzung des Borids entspricht also der Formel MnB, es schließt sich dabei den schon bekannten, krystallisierten Boriden FeB, NiB, CoB an, die sämtlich durch Moissan im elektrischen Ofen dargestellt wurden.

Mangandiborid, MnB₂.

Die Eigenschaften dieses Borids sind bereits durch Troost und Hautefeuille ausführlich beschrieben worden; ich glaube darum hier nicht mehr darauf zurückkommen zu brauchen.

Nach meiner Mitteilung in den Comptes rendus de l'academie des Sciences³⁾ über meine Untersuchungen betr. MnB hat Hr. Wedekind⁴⁾ angegeben, ohne die früheren Arbeiten von Troost und Hautefeuille zu zitieren, daß es ihm gelungen sei, die beiden bekannten Boride durch Behandlung von Schmelzen, die auf alumino-thermischen Wege nach Goldschmidt gewonnen waren, nach dem oben beschriebenen Verfahren zu erhalten. Während ich nun nach dem von mir eingeschlagenen Verfahren meine Präparate stets im Zustande größter Reinheit erhalten habe, ist es mir nie gelungen, die nach dem Aluminiumverfahren dargestellten Verbindungen frei von Aluminium und Aluminiumborid zu bekommen.

Hr. Wedekind glaubte ferner aus der grünen Farbe des bei der Zersetzung mit Säuren erhaltenen brennenden Wasserstoffs schließen

¹⁾ Compt. rend. **116**, 1087 [1893].

²⁾ Compt. rend. **130**, 916 [1900].

³⁾ Compt. rend. **139**, 1209 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 1228 [1905].

zu dürfen, daß Borwasserstoff vorliege, während sie doch nur von Spuren von Borsäure oder Borchlorid herrührte; sein Vorschlag, das Manganborid an Stelle des Magnesiumborids für die Darstellung von Borwasserstoff in der Reaktion von Ramsay und Hatfield¹⁾ zu verwenden, dürfte nach meinen Untersuchungen gegenstandslos geworden sein²⁾. Neu waren in der drei Monate nach der meinigen erschienenen Arbeit von Hrn. Wedekind nur die Darstellung der Schmelzen nach dem Thermitverfahren und auch einige Ungenauigkeiten in der Beschreibung der Eigenschaften der beiden Boride MnB und MnB_2 , die nach Hrn. Wedekinds Ansicht schwierig zu trennen seien.

Magnetische Eigenschaften der Verbindungen von Mangan mit Bor.

Heusler³⁾ hat zuerst auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen des Mangans mit Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Bor und Aluminium aufmerksam gemacht, und auf die Veränderung dieser Eigenschaften bei einem Wechsel der Zusammensetzung der Substanzen. Insbesondere soll der Magnetismus von Bronzen aus Kupfer, Mangan und Aluminium ein Maximum erreichen, wenn das Verhältnis der beiden letzten Metalle das ihrer Atomgewichte ist. Hr. Wedekind⁴⁾ hat nun mitgeteilt, daß er magnetische Eigenschaften auch bei den Produkten gefunden hat, die er durch Schmelzen nach dem Thermitverfahren erhielt und auch bei den Derivaten, die er nach dem von mir beschriebenen Verfahren daraus isolierte. Meine Untersuchungen haben nicht zu dem gleichen Ergebnisse geführt⁵⁾.

Kohlenstofffreie Manganborschmelzen mit einem Borgehalt von 1.35—28.6 % wurden auf folgende Weise untersucht. Sie wurden pulverisiert und sorgfältig gesiebt und dann der Reihe nach in ein Glasrohr mit dünnen Wänden eingefüllt, das einen im Vergleich zur Länge kleinen Durchmesser besaß. Dies wurde dann in eine Induktionsspule gebracht. Eine zu induzierende Spirale, die sich in der Höhe der Mitte des Glasrohrs befand, wurde dann mit einem ballistischen Galvanometer verbunden und gestattete die Messung der Veränderungen des induzierten Stromes, der die pulverisierten Legierungen passierte, so oft man den Strom einschaltete oder unterbrach. Wenn man als Abszissen den Gehalt der Schmelzen an Bor wählt und als Ordinaten die Abweichungen des Galva-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. **17**, 122.

²⁾ Inzwischen hat dies auch Hr. Wedekind erkannt, diese Berichte **40**, 1259 [1907].

³⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **17**, 260.

⁴⁾ Ztschr. für Elekt.-Chem. **47**, 850; Ztschr. für phys. Chem. **1906**, 231.

⁵⁾ Compt. rend. **142**, 1336.

nometers, so erhält man eine Kurve, deren Ordinate an beiden Enden gleich Null ist und die ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei einem Borgehalt von 13—15 % aufweist. Die chemische Untersuchung der Schmelzen hatte uns nun gezeigt, daß bei einem Gehalt von 15 % Bor die Substanz einheitlich aus der Verbindung MnB besteht. Oberhalb von 15 % Bor enthalten die Schmelzen ein Gemisch von MnB und MnB_2 . Bei steigendem Borgehalt nimmt die Menge der letzteren Verbindung zu, und bei 28.6 % entspricht die Mischung der Zusammensetzung des MnB_2 von Troost und Hautefeuille. Die direkte Untersuchung der beiden isolierten reinen Präparate ergab, daß allein der Verbindung MnB magnetische Eigenschaften zukommen, und daß das Maximum an Magnetismus in den Schmelzen genau dann eintritt, wenn am meisten von diesem Körper in ihnen enthalten ist. Hr. Wedekind¹⁾ hatte angegeben, daß die beiden Boride magnetische Eigenschaften besäßen, indem er hinzufügte, daß ihre Trennung Schwierigkeiten darböte. Ich habe nun schon bewiesen, daß beide leicht rein zu erhalten sind, da das eine von beiden durch verdünnte Säuren und selbst durch Wasser leicht angegriffen wird, während das andere durch konzentrierte Salzsäure nur sehr allmählich zersetzt wird²⁾. In seiner jüngsten Mitteilung³⁾ gibt Hr. Wedekind auch seinen Irrtum, bezügl. der magnetischen Eigenschaften dieser Substanz zu, hat sich aber von der Leichtigkeit der Trennung der beiden Boride noch nicht überzeugen können. In Wirklichkeit gibt es hierbei, wie gesagt, keine Schwierigkeit; unterhalb von 15 % Bor ist nur das Monoborid vorhanden, denn die Schmelzen lösen sich glatt in verdünnter Säure auf, und über 16 % Bor bleibt eben ein schwer löslicher, nur aus MnB_2 bestehender Rückstand bei der Behandlung mit Säuren übrig.

Endlich möchte ich noch darauf hinweisen, daß bei der Analyse sich Hr. Wedekind des Natriumsuperoxyds bei der Zersetzung der Boride bedient, die sich leicht in Salpetersäure lösen. Das ist überflüssig. Und dann hat Hr. Wedekind bei der Titration der Borsäure mit Natronlauge unter Zusatz von Glycerin als Grundlage ein Verhältnis 1 ccm Natronlauge ($\frac{1}{10}$ -n.) = 0.0011 Bor angenommen. Es ist nachgewiesen, daß diese Titrierungsmethode nicht genaue Resultate geben kann⁴⁾. Die anzuwendende Zahl für Borsäure im Verhältnis zu Natron muß vielmehr in jedem Falle mittels einer bestimmten Menge Borsäure festgestellt werden, unter Einhaltung der

¹⁾ Ztschr. für phys. Chem. **21**, 805 [1906].

²⁾ Bull. soc. chim. **35**, 102 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 1259 [1907].

⁴⁾ Copaux, Compt. rend. **127**, 756 [1896].

gleichen Verdünnung und unter Zusatz derselben Menge Glycerin. Die Methode von Jones, verbessert durch Stock, vermeidet diesen Übelstand.

Laboratorium von Prof. Moissan, Sorbonne, Paris, den 20. Juni 1907.

445. Wilhelm Koenigs: Über partiell (4-fach) hydrierte Pyridinbasen.

(Mitteilung von C. Bernhart und J. Ibele.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. Juni 1907.)

Diese Arbeit ist bis auf wenige Einzelheiten schon vor dem Hinscheiden des Hrn. Prof. Koenigs ausgeführt worden.

Wie bereits früher berichtet wurde¹⁾, bilden sich bei der Reduktion gewisser alkylsubstituierter Pyridine mit Natrium und Alkohol neben den vollständig hydrierten Piperidinen auch Tetrahydrobasen in nicht unerheblicher Menge. A. E. Tschitschibabin²⁾ hatte schon zuvor die Entstehung von Tetrahydro- α - und - γ -benzylpyridin bei dem gleichen Reduktionsverfahren konstatiert. Wir haben nun noch das β -Äthylpyridin³⁾ und das *s*-Trimethylpyridin⁴⁾ in derselben Weise reduziert und wieder durch die bromwasserstoffsäuren Salze der Dibromide die ungesättigten Basen abgeschieden. Das β -Äthylpyridin gab hierbei ungefähr 10—11% eines Tetrahydroderivates, daneben noch eine andere teilweise hydrierte, wahrscheinlich isomere Base in sehr untergeordneter, nur eben zur Brombestimmung ihres bromwasserstoffsäuren Dibromides ausreichenden Menge. Das überwiegend auftretende Reduktionsprodukt ist das schon bekannte Hexahydro- β -äthylpyridin. — Aus dem *s*-Trimethylpyridin konnte zwar ebenfalls eine teilweise hydrierte Base in Form des schön krystallisierten nitrosierten Dibromides⁵⁾ erhalten werden, aber nur in sehr geringen Quantitäten; es berechnen sich daraus 2% an freier Base; dazu stimmt die gute Ausbeute an dem vollständig hydrierten, von Jäckle⁶⁾ beschriebenen

¹⁾ W. Koenigs und K. Bernhart, diese Berichte **38**, 3042 und 3928 [1905].

²⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **34**, 508, C [1902] II, 597.

³⁾ Stöhr, Journ. prakt. Chem. **45**, 34.

⁴⁾ Jäckle, Ann. d. Chem. **246**, 43.

⁵⁾ Vergl. Koenigs und Bernhart, diese Berichte **38**, 3042.

⁶⁾ Jäckle, Ann. d. Chem. **246**, 43.